第 30 卷 第 2 期　　材　料　研　究　学　报　　Vol. 30 No. 2
2016 年 2 月　　CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH　　February 2016

用氯化焙烧法脱除炼铜炉渣中的铜*

李　磊　张仁杰　胡建杭

(昆明理工大学 复杂有色金属资源清洁利用省部共建国家重点实验室 冶金与能源工程学院 昆明 650093)

摘 要 对炼铜炉渣进行氯化焙烧可脱除渣中的铜, 有利于在后续工艺回收渣中的铁。以热力学计算分析为基础, 研究了在炼铜炉渣氯化焙烧过程中铜和铁的行为特征。结果表明: 在一定范围内提高焙烧温度、延长焙烧时间及增加$CaCl_2$、$FeSO_4$的加入量, 都有利于提高渣脱铜效率; $FeSO_4$的加入量大于0.15时分解产物中生成过量的SO_2, 导致系统中FeO的含量激增。FeO较易被氯气氯化造成渣中铁损失严重, 且使铜脱除效果降低。在焙烧温度为1373 K、焙烧时间 为30 min、氧气流量为0.40 L•min^{-1}、$CaCl_2$ 添加量为0.20($CaCl_2$ 与炼铜炉渣质量比)和$FeSO_4$加入量0.15($FeSO_4$ 与炼铜炉渣质量比)的工艺条件下, 处理后炼铜炉渣的含铜率由1.06%降至0.11%, 表明用氯化焙烧法可有效脱除渣中的铜。

关键词 金属材料, 炼铜炉渣, 氯化焙烧, 除铜

分类号 TF524　　文章编号　1005-3093(2016)02-0099-08

Removal of Copper from Copper-smelting Slags through Chloridizing Roast

LI Lei**　ZHANG Renjie　HU Jianhang

(State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China No. 51204082.

Manuscript received January 19, 2015; in revised form June 29, 2015.

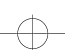
**To whom correspondence should be addressed, Tel: (0871)65178347, E-mail: tianxiametal1008@163.com

ABSTRACT The copper in copper-smelting slags can be removed effectively by means of chloridizing roast process, which is beneficial to recover iron from the copper-smelting slags. Thermodynamic analysis was carried out to characterize the performance of copper and iron during the chloridizing roast process. It follows that in a certain range of processing parameters, the copper removal rate can be enhanced with the increasing ing temperature and time for the process, and the increasing amount of $CaCl_2$ addition and $FeSO_4$. When the addition amount of $FeSO_4$ was higher than 0.15 (mass ratio of $FeSO_4$ to copper slags), SO_2 was produced excessively and the (FeO) content in the reaction bed increased quickly. The generated FeO can be chlorinated easily, thereby caused an obvious increase of iron loss and decrease of the copper removal rates. The copper content in the slags decreased from 1.06% to 0.11% after a chloridizing roast treatment at 1373 K for 30 minutes, with an O_2 flow velocity of 0.40 L•min^{-1} and an addition amount of $CaCl_2$ of 0.20 (mass ratios of $CaCl_2$ to copper slags) and $FeSO_4$ of 0.15(mass ratios of $FeSO_4$ to copper slags).

KEY WORDS metallic materials, copper slags, chloridizing roast, copper removal

铜炉渣是在铜的火法冶炼过程中炉料和燃料中各氧化物互相熔融而成的共熔体, 渣中Cu、Co、Fe[1-4]等有价金属的含量丰富, 回收价值较高, 特别是渣含铁率为35%左右, 远大于冶炼铁矿29.1%的平均开采品位。目前回收铜炉渣中铁的方法有: 高温熔融氧化-常温破碎磁选法[5]、阶段磨矿阶段选别法和直接熔融还原法。第一种方法是向熔融炼铜炉渣吹入氧化性气体并在冷却过程中控制一定降温速率(5 K•min^{-1}), 可使渣中磁铁矿富集率从22%提高到85%以上[6]。但是该工艺不能将铜、铁分离, 较难进一步实现铁的利用。第二种方法铁的回收率较低[7], 因为渣中主要含铁物相铁橄榄石(Fe_2SiO_4)在磁选过程中进入尾矿。第三种方法, 渣中铁的回收率高达90%左右[8]。但是所得铁水含铜偏高[9], 应用范围有限, 进行铁水深脱铜较为困难[10]。

* 国家自然科学基金51204082资助项目。
2015年1月19日收到初稿; 2015年6月29日收到修改稿。
本文联系人: 李　磊
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.035



为了高效利用炼铜炉渣中的铁资源，须对炼铜炉渣进行脱铜预处理。鉴于不同价态的铁、铜氧化物的氯化性能不同[11]，本文采用氯化焙烧法对其进行处理以有效脱除炼铜炉渣中的铜。本文以炼铜炉渣氯化焙烧热力学分析为基础，研究固体氯化剂加入量、添加剂硫酸亚铁加入量、焙烧时间、焙烧温度四因素对炼铜炉渣铜、铁氯化挥发效果的影响。

1 实验方法

1.1 实验原料

实验用原料为云南某铜冶炼厂水淬炼铜炉渣，基本组成列于表1。从表1可见，炼铜炉渣含铁达38.55%，“其他”主要指与Fe、Pb等结合以氧化物形式存在的“O”。确定渣样物相组成，进行重熔随炉N_2气氛下冷却处理，并对处理后渣样进行X射线衍射分析，表征结果在图1中给出。

图1表明，炼铜炉渣物相组成主要为Fe_2SiO_4和Fe_3O_4，另渣中含铜物相主要为Cu_2S和CuS[12]。实验中所用添加剂$CaCl_2$和$FeSO_4$均为分析纯试剂。

1.2 氯化焙烧脱铜

实验所用电炉为高温管式电阻炉(图2)，可精确温度控制范围为1073-1873 K，控温精度为±1 K。实验所用氯化剂为$CaCl_2$，添加量由($CaCl_2$/炼铜炉渣)质量比表示，添加剂为$FeSO_4$，添加量由($FeSO_4$/炼铜炉渣)质量比表示。主要研究$CaCl_2$添加量、$FeSO_4$加入量、焙烧温度和焙烧时间四因素对炼铜炉渣铜、铁挥发效果的影响。

实验步骤为：在常温下将一定量炼铜炉渣、$CaCl_2$试剂和$FeSO_4$试剂混合均匀，置于坩埚中。在氮气气氛中电阻炉升至设定温度后，将坩埚置于电阻炉中，将刚玉管悬于距渣表面1 cm处，将氮气切换为一定流量的O_2(0.40 L·min^{-1})，氯化焙烧反应开始。保温一定时间后停止通气体，在热态下将坩埚由坩埚钳取出以备取样分析。

1.3 渣样的表征

使用电感耦合等离子体发射光谱仪(日本岛津公司ICP-1000Π)分析实验后渣样的含铜率，用化学分析法分析焙烧前后渣样的含铁率，使用D/max-3B X射线衍射仪(日本理学)分析炼铜炉渣的物相组成，扫描范围2θ=15°～80 °，步长为8°·min^{-1}。研究所用热力学数据皆来自于HSC热力学计算软件。

表1 炼铜炉渣化学成分(质量分数, %)

Table1 Chemical composition of the copper slag(%, mass fraction)

Components	Fe	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Cu	S	Pb	Zn	Others
Contents	38.55	2.77	34.08	3.90	1.14	1.06	0.52	2.07	1.84	14.07

2 炼铜炉渣氯化焙烧过程的热力学分析

2.1 氯化钙离解产生氯气

使用氯化剂$CaCl_2$对炼铜炉渣进行氯化焙烧，反应分为$CaCl_2$离解产生Cl_2、炼铜炉渣组分与Cl_2发生氯化反应和氯化产物挥发3个阶段。

无添加剂作用时$CaCl_2$离解反应不可能发生，如表2中反应(1)、(2)和图3所示。SO_2或SO_3可与$CaCl_2$反应生成稳定化合物$CaSO_4$(见表2中反应(3)、(4))，降低$CaCl_2$直接离解产物CaO的活度，促进其解离，如图3所示。在高温条件下$FeSO_4$分解可生成SO_2和Fe_2O_3(见式(5))，且Fe_2O_3催化反应(6)的发生[13]

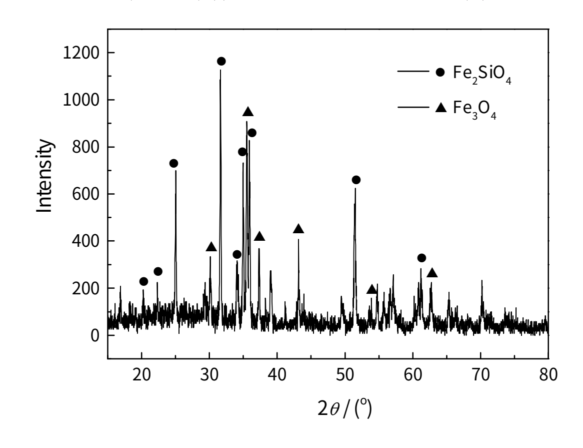


图1 重熔随炉空冷后炼铜炉渣的X射线衍射图谱

Fig.1 XRD pattern of the copper slag cooled with the furnace in N_2 atmosphere after melted

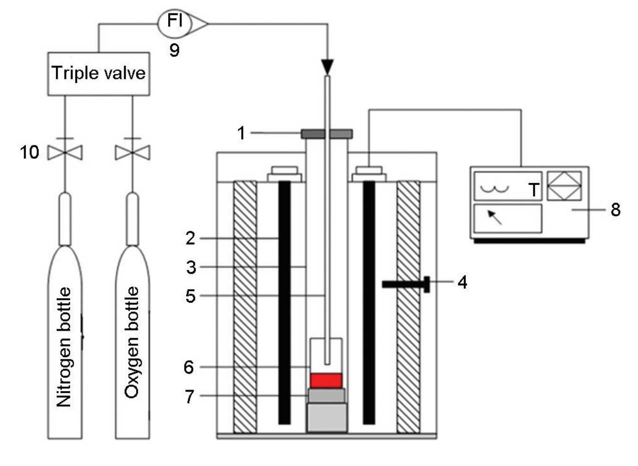


图2 实验装置

Fig.2 Experimental device, 1-Furnace cover,2-$MoSi_2$ heating staff, 3-Al_2O_3 furnace tube, 4-Thermocouple, 5-Al_2O_3 gas piping, 6-Reactor, 7-Fire-resistant pad block, 8-Control cabinet, 9-Flowmeter, 10-Relief valve

表 2 $CaCl_2$解离时发生的反应

Table 2 Reaction in the dissociation of $CaCl_2$

Serial number	Reactions	$\triangle rG_m^\ominus$-T
(1)	$CaCl_2$+1/2O_2(g)=CaO+Cl_2(g)	$\triangle rG_m^\ominus$=137.16-0.02T
(2)	$CaCl_2$+SiO_2+1/2O_2(g)=$CaSiO_3$+Cl_2(g)	$\triangle rG_m^\ominus$=46.79-0.02T
(3)	$CaCl_2$+SO_2(g)+O_2(g)=$CaSO_4$+Cl_2(g)	$\triangle rG_m^\ominus$= -352.36-0.24T
(4)	$CaCl_2$+2SO_3(g)=$CaSO_4$+SO_2(g)+Cl_2(g)	$\triangle rG_m^\ominus$= -157.93-0.06T

以促进$CaCl_2$的离解。综合考虑, 实验中使用$FeSO_4$作为炼铜炉渣氯化焙烧添加剂。

$$FeSO_4 = 1/2Fe_2O_3 + SO_2(g) + 1/4O_2(g) \quad (5)$$

$$SO_2(g) + 1/2O_2(g) = SO_3(g) \quad (6)$$

2.2 炼铜炉渣组分的氯化

在Cl_2作用下炼铜炉渣中铜、铁氧化物可发生氯化反应, 见表3和图4 。图4表明, 温度高于相变温度时各氯化反应吉布斯自由能随着温度的升高而降低, 反应趋势增大, 同时Fe_2O_3、Fe_3O_4不易发生氯化反应, FeO、Cu_2O和CuO则较易被氯化。为了实现渣中铜的有效脱除, 减少铁的挥发损失, 在焙烧过程中应适当提高体系氧势, 使FeO氧化为Fe_2O_3、Fe_3O_4。

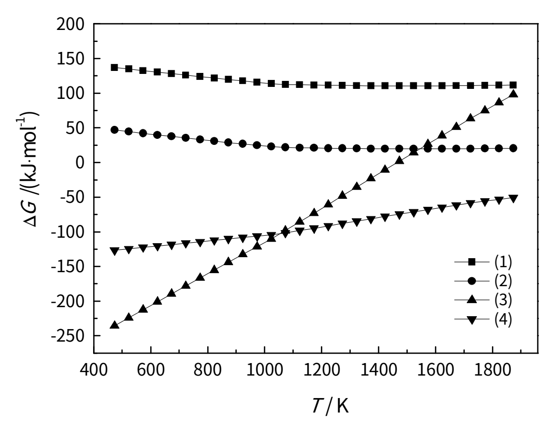


图3 $CaCl_2$离解反应$\triangle rG_m^\ominus$-T关系图

Fig.3 $\triangle rG_m^\ominus$-T relation graph of $CaCl_2$ dissociation

炼铜炉渣中含硫物相主要为Cu_2S、CuS和FeS, 对应氯化反应, 见表4和图5。图5表明, 在实验的温度范围内反应(12)−(15)均可发生, 且在高温条件下氯化趋势由高到低顺序为: FeS→CuS→Cu_2S。对比图4和图5可见, 硫化物比氧化物更容易被氯化, 因为组分与硫的亲和力较氧小。

为了实现渣中铜的有效脱除即铜、铁的选择性氯化分离, 在焙烧过程中应适当提高体系氧势使渣中FeS转化为Fe_2O_3、Fe_3O_4, 两者皆不易氯化固定在渣中, Cu_2S和Cu_2O则转变为CuO, 氯化挥发后进入气相。

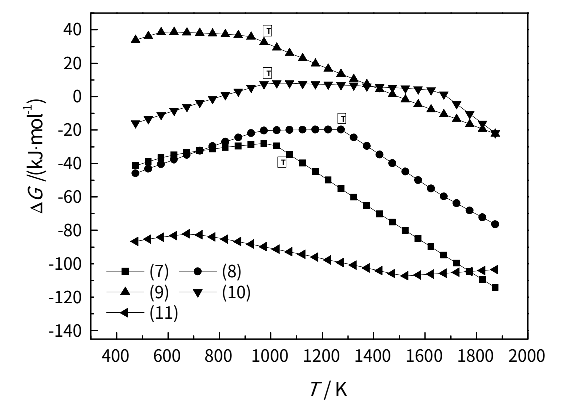


图4　炼铜炉渣中氧化物与氯气发生反应的$\triangle rG_m^\ominus$-T关系图

Fig.4 $\triangle rG_m^\ominus$-T relation graph of the oxides chlorination by Cl_2

表 3 焙烧过程中炼铜炉渣中铜、铁氧化物的氯气氯化反应

Table 3 Reactions during the roasting process between the copper, iron oxides and Cl_2

Serial number	Reactions	T/K
(7)	CuO+Cl_2(g)=$CuCl_2$+1/2O_2(g)	473~1073
	CuO+Cl_2(g)=$CuCl_2$(g)+1/2O_2(g)	1073~1873
(8)	FeO+Cl_2(g)=$FeCl_2$+1/2O_2(g)	473~1273
	1/3Fe_2O_3+Cl_2(g)=2/3$FeCl_3$(g)+1/2O_2(g)	1273~1873
(9)	1/3Fe_2O_3+Cl_2(g)=2/3$FeCl_3$+1/2O_2(g)	473 ~873
	FeO+Cl_2(g)=$FeCl_2$(g)+1/2O_2(g);	873~1873
(10)	2/9Fe_3O_4+Cl_2(g)=2/3$FeCl_3$+4/9O_2(g)	473~873
	2/9Fe_3O_4+Cl_2(g)=2/3$FeCl_3$(g)+4/9O_2(g)	873~1873
(11)	Cu_2O+Cl_2(g)=2CuCl+1/2O_2(g)	473~1873

表4 焙烧过程中炼铜炉渣中主要硫化物的氯气氯化反应

Table 4 Reactions during the roasting process between the main sulfides and Cl_2

Serial number	Reactions	*T*/K
(12)	$1/2Cu_2S+Cl_2(g)=CuCl_2+1/4S_2(g)$	473~1073
	$1/2Cu_2S+Cl_2(g)=CuCl_2(g)+1/4S_2(g)$	1073~1873
(13)	$CuS+Cl_2(g)=CuCl_2+1/2S_2(g)$	473~1073
	$CuS+Cl_2(g)=CuCl_2(g)+1/2S_2(g)$	1073~1873
(14)	$FeS+Cl_2(g)=FeCl_2+1/2S_2(g)$	473 ~1273
	$FeS+Cl_2(g)=FeCl_2(g)+1/2S_2(g)$	1273~1873
(15)	$2/3FeS+Cl_2(g)=2/3FeCl_3+1/3S_2(g)$	473~873
	$2/3FeS+Cl_2(g)=2/3FeCl_3(g)+1/3S_2(g)$	873~1873

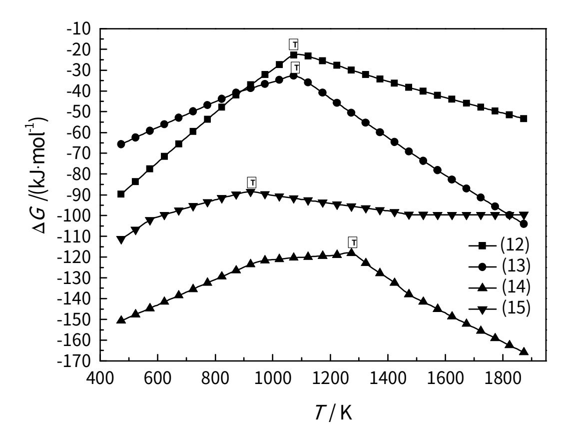


图5 炼铜炉渣中硫化物与氯气发生反应的$\triangle rG_m^\ominus$-T关系图

Fig.5 $\triangle rG_m^\ominus$-T relation graph of the sulfides chlorination by Cl_2

表5 炼铜炉渣氯化焙烧中氯化产物的聚合反应

Table 5 Polymerization of the chlorides during the copper slag chlorination roasting

Serial number	Reactions	*T*/K
(16)	$2FeCl_3=Fe_2Cl_6(g)$	473~973
	$2FeCl_3(g)=Fe_2Cl_6(g)$	973~1873
(17)	$2CuCl_2=Cu_2Cl_4(g)$	473~1073
	$2CuCl_2(g)=Cu_2Cl_4(g)$	1073~1873

2.3 氯化产物的挥发

氯化产物之间可发生聚合反应，且聚合物的蒸汽压通常高于单一氯化物[14]，因此应该讨论氯化物的聚合反应。在炼铜炉渣氯化焙烧过程中铜、铁氯化产物的聚合反应见表5，对应$\triangle rG_m^\ominus$-T关系图谱在图6中给出。图6表明，在研究的温度范围内铜、铁等对应氯化产物基本以单体形式进行挥发。

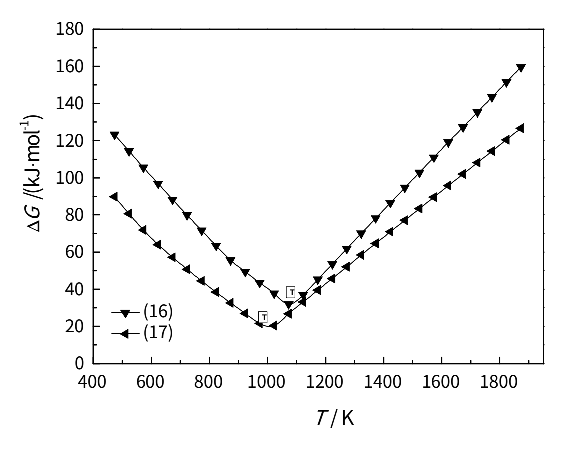


图6 炼铜炉渣氯化焙烧中氯化物聚合的$\triangle rG_m^\ominus$-T关系图

Fig.6 $\triangle rG_m^\ominus$-T relation graph of the polymerization of the chlorides

3 结果和分析

3.1 $CaCl_2$加入量对渣中铜脱除效果的影响

在氧气流量0.40 L·min^{-1}、$FeSO_4$添加量0.15、焙烧温度1273 K及焙烧时间30 min条件下，$CaCl_2$的加入量分别为0.10、0.15、0.20、0.25和0.30，探索其对炼铜炉渣氯化焙烧过程中铜、铁氯化效果的影响。

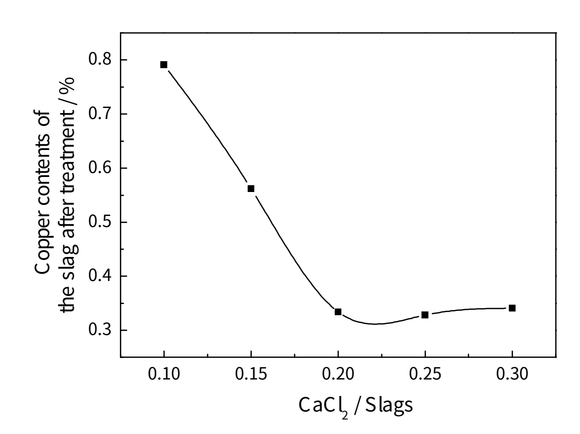


图7 $CaCl_2$添加量对处理后渣含铜的影响

Fig.7 Effects of $CaCl_2$ addition amounts on the slag copper contents after treatment

图7表明，焙烧时间为30 min，$CaCl_2$添加量由0.10增加到0.20，渣含铜降低明显。其原因是，$CaCl_2$添加量的增加增大了固体反应颗粒间接触面积，提

高了炼铜炉渣氯化的整体反应速度。但是, 添加量继续增加至0.30时渣含铜降低的幅度减小。因为$CaCl_2$添加量超过0.20后试验氧气流量0.40 L·min^{-1}不足以提供$CaCl_2$离解所需氧压, 在相同的焙烧时间内铜氯化物生成量的增加不明显。

由图8可见, 随着$CaCl_2$加入量的增加焙烧产物含铁有所减少, 但是幅度比较小。其原因是, 在焙烧过程中炼铜炉渣的主要含铁物相Fe_2SiO_4、Fe_3O_4转变为Fe_2O_3和Fe_3O_4(图9), 氯气对以上两种铁氧化物较难氯化[16, 17]。为了提高铜挥发脱除率并减少氯化剂用量, 确定$CaCl_2$的加入量为0.20。

3.2 $FeSO_4$加入量对渣中铜脱除效果的影响

在氧气流量0.40 L·min^{-1}、$CaCl_2$加入量0.20、焙烧温度1273 K及焙烧时间30 min条件下, $FeSO_4$的加入量分别为0.10、0.15、0.20、0.25和0.30, 探索其对炼铜炉渣氯化焙烧过程中铜、铁氯化挥发效果的影响。

$FeSO_4$的加入量小于0.15, 系统中SO_2、SO_3等硫氧化物的含量随着$FeSO_4$加入量的增加而提高(见式(5)和(6)), 反应(3)、(4)的进行程度升高, Cl_2生成量增加, 铜物相氯化速率加快, 焙烧后渣含铜呈明显降低趋势, 由0.29%降至0.12%(图10)。但是, $FeSO_4$加入量由0.15继续提高至0.30后焙烧渣含铜却由0.12%增至0.57%。其原因是, $FeSO_4$加入过量使系统的SO_2分压提高, 渣中的CaO和SiO_2组分作用下, SO_2对$FeSO_4$分解产物Fe_2O_3和渣中Fe_3O_4的还原作用增强, 见式(18)、(19)和表6。低价铁氧化物(FeO)的大量生成对Cl_2的分配占有率增强, 铜的氯化挥发则相对减弱。其后果是, $FeSO_4$加入量大于0.15后焙烧渣含铜随着$FeSO_4$加入量的增加而提高。

$$CaO + Fe_2O_3 + SO_2(g) = 2FeO + CaSO_4 \qquad (18)$$

$$3SiO_2 + CaO + Fe_3O_4 + SO_2(g) = 3FeO \cdot SiO_2 + CaSO_4 \qquad (19)$$

图11表明, 随着$FeSO_4$加入量的增加焙烧渣含Fe呈先升高后降低趋势。$FeSO_4$加入量由0.10增至0.20, 虽然Cl_2的生成量增加、铁的氯化挥发损失增大, 但是外加的$FeSO_4$中的Fe使铜原渣的含Fe增加(图11), 焙烧后渣含Fe由34.93%提高到36.68%。$FeSO_4$的加入量高于0.20后, 其分解产物SO_2的过量生成导致系统中铁的低价氧化物(FeO)含量激增, FeO在高温下易于氯化挥发产生铁损。即使外加$FeSO_4$中的铁使焙烧渣含铁增加(图11), 焙烧产物中铁含量仍由36.68%降低到35.76%($FeSO_4$加入量0.30)。为了最大限度地提高炼铜炉渣脱铜率并减少铁损, $FeSO_4$的加入量定为0.15。

3.3 焙烧温度和焙烧时间对渣中铜脱除效果的影响

在氧气流量0.40 L·min^{-1}、$CaCl_2$加入量0.20、$FeSO_4$加入量0.15及焙烧时间30 min条件下, 焙烧温度分别为1173 K、1273 K、1373 K和1473 K, 探索焙烧温度对炼铜炉渣氯化焙烧过程中铜、铁挥发效果的影响。

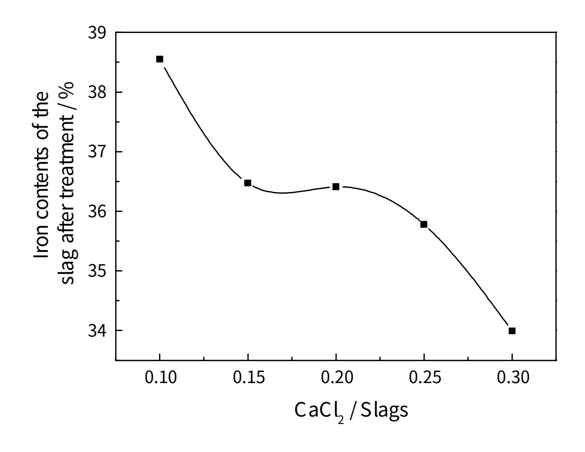


图8 $CaCl_2$添加量对处理后渣含铁的影响

Fig.8 Effects of $CaCl_2$ addition amounts on the slag iron contents after treatment

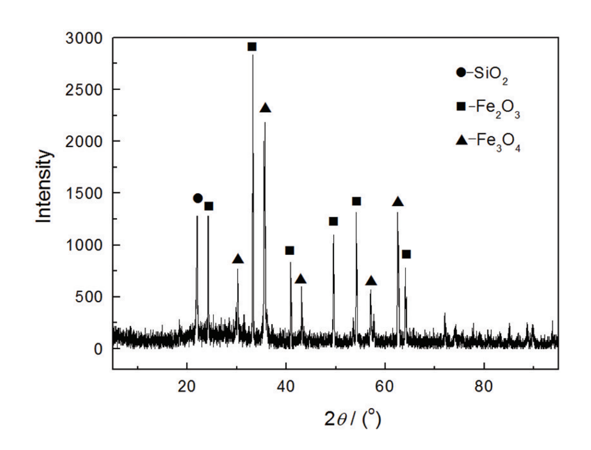


图9 经氧化氯化处理后炼铜炉渣的X射线衍射图谱

Fig.9 XRD pattern of the copper slag after treatment by chlorination roasting

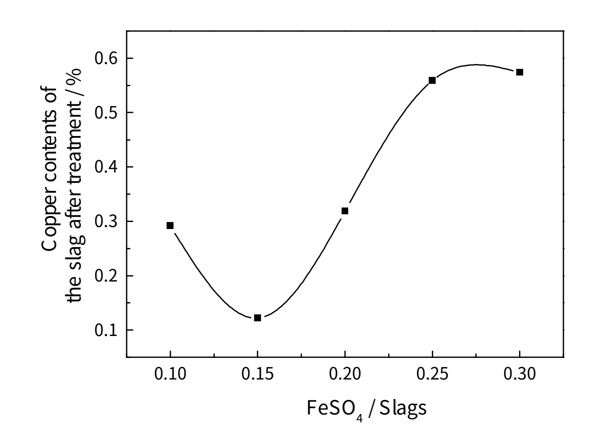


图10 $FeSO_4$加入量对焙烧产物含铜的影响

Fig.10 Effects of $FeSO_4$ addition amounts on the slag copper contents after treatment

表6 温度为1073−1473 K反应(18)和(19)的吉布斯自由能变化及平衡常数

Table 6 Gibbs free energy and equilibrium constants of reaction (18) and (19) at 1073−1473 K

Reactions	T/K	1073	1173	1273	1373	1473
(18)	ΔG^{Θ}/(KJ·mol^{-1})	-13.89	-10.44	-7.07	-3.76	-0.55
	Equilibrium constants/k_{18}	673.21	88.24	16.33	3.94	1.22
(19)	ΔG^{Θ}/(KJ·mol^{-1})	-13.70	-9.30	-4.97	-0.76	3.36
	Equilibrium constants/k_{19}	615.68	53.93	7.22	1.31	0.34

反应温度的提高有利于提高氯化物的生成速率、增大其蒸汽压和优化其扩散通过固体产物层达到气相主体的动力学条件, 并最终提高其脱除效率。图12表明, 随着焙烧温度由1173 K升高至1373 K, 焙烧渣含铜由0.35%降至0.11%。但是焙烧温度继续提高到1473 K, 渣含铜却小幅度地上升到0.12%。其原因可能是, 在较高焙烧温度下$CaO\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2$大量生成并软熔, 将未反应的$CaCl_2$颗粒包裹。这阻碍了进一步离解, 导致$Cl_2$生成量减少和渣脱铜效率降低, 见反应式(20)和表7。铁的氯化挥发损失规律, 与铜的类似(图13)。为了最大限度地提高炼铜炉渣脱铜效果, 焙烧温度确定为1373 K。

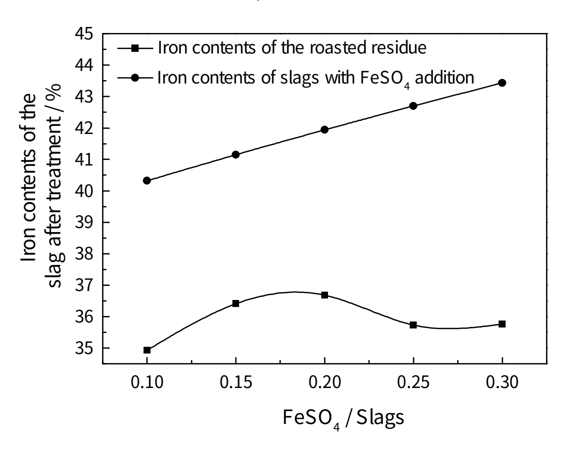


图11 $FeSO_4$加入量对焙烧产物含铁的影响

Fig.11 Effects of $FeSO_4$ addition amounts on the slag iron contents after treatment

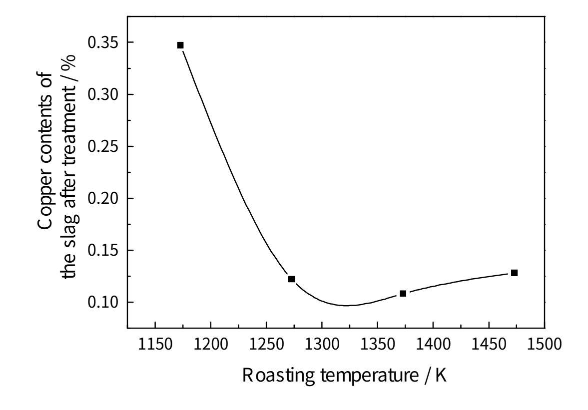


图12 焙烧温度对对焙烧渣含铜的影响

Fig.12 Effects of roasting temperature on the slag copper contents after treatment

$$CaCl_2(s) + 1/2O_2(g) + Al_2O_3(s) + 2SiO_2(s) = CaO\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2(s) + Cl_2(g) \quad (20)$$

在焙烧温度为1373 K的条件下, 焙烧时间的延长使铜的氯化和铜氯化物的挥发更充分。铜的挥发脱除率增加, 焙烧渣中铜含量有所降低(图14), 但是幅度较小。而焙烧渣中铁含量一定范围内却有所升高(图15), 因为焙烧时间的延长使炼铜炉渣中其他易被氯化的组分如铅、锌等发生氯化反应而挥发, 使铁含量提高。为了提高炼铜炉渣脱铜效果并降低铁损, 焙烧时间确定为30 min。

综合以上理论分析及实验研究, 在氧气流量0.40 L·min^{-1}条件下炼铜炉渣氯化焙烧有效分离渣中铜、铁的最佳工艺条件确定为: 焙烧温度1373 K, 焙烧时间 30 min, $CaCl_2$加入量0.20, $FeSO_4$加入量0.15。此工艺条件下处理后渣含铜由1.06%可降至0.11%, 且渣含铁仍有37.58%, 损失较少。因此, 氯

表7 1173−1473 K温度范围内反应(20)的吉布斯自由能及平衡常数

Table 7 Gibbs free energy and equilibrium constants of reaction (20) at 1073−1473 K

T/K	1073	1173	1273	1373	1473
ΔG^{Θ}/KJ/mol	-4.48	-4.99	-5.45	-5.88	-6.30
Equilibrium constants/k_{29}	8.23	8.56	8.62	8.61	8.61

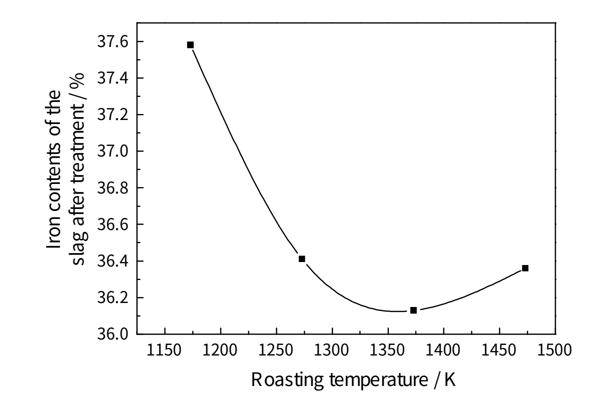


图13 焙烧温度对焙烧渣含铁的影响

Fig.13 Effects of roasting temperature on the slag iron contents after treatment

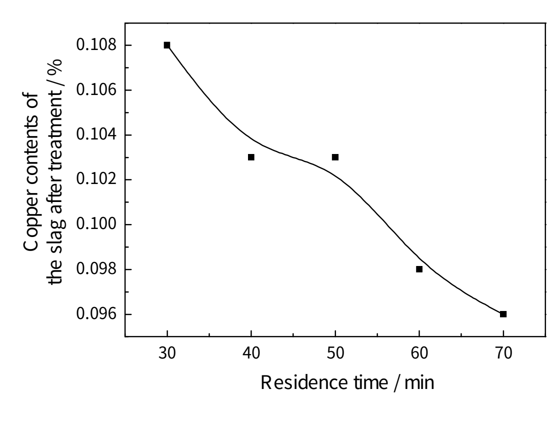


图14 焙烧时间对对焙烧渣含铜的影响

Fig.14 Effects of residence time on the slag copper contents after treatment

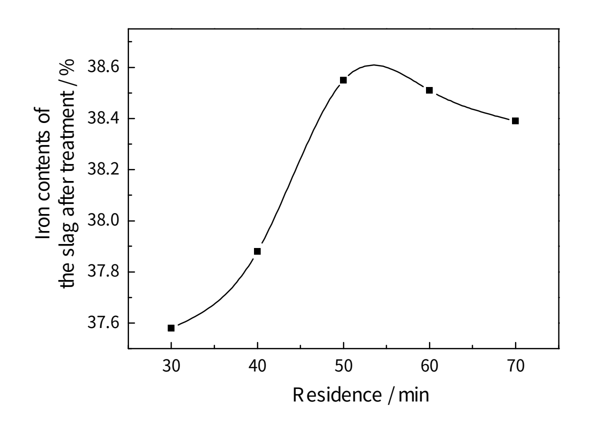


图15 焙烧时间对焙烧渣含铁的影响

Fig.15 Effects of residence time on the slag iron contents after treatment

化焙烧工艺在实现渣中铜有效脱除的同时, 还可实现低铁损失率, 实现了渣中铜、铁的高效分离。

4 结　论

1. 以$CaCl_2$为氯化剂、$FeSO_4$为添加剂对炼铜炉渣进行氯化焙烧, $FeSO_4$分解产物SO_2或SO_3可与$CaCl_2$反应生成较稳定化合物$CaSO_4$, 降低$CaCl_2$解离产物CaO的活度, 促进$CaCl_2$的解离。

2. 在一定范围内提高焙烧温度、延长焙烧时间和增加$CaCl_2$加入量, 均有利于提高炼铜炉渣脱铜率。但是焙烧温度高于1473 K后$CaO\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2$将大量生成并软熔, 将未反应$CaCl_2$颗粒包裹, 不利于渣脱铜效率的提升; 在焙烧过程中炼铜炉渣主要含铁物相Fe_2SiO_4和Fe_3O_4转变为Fe_2O_3和Fe_3O_4, 氯气对两者的氯化较弱, 炼铜炉渣铁损较小;

3. $FeSO_4$添加量对处理后渣含铜的影响较为复杂。在$FeSO_4$加入量小于0.15的情况下, 随着其添加量的增加系统中SO_2、SO_3的含量提高, 氯气的生成速率提高, 炼铜炉渣脱铜率提高; $FeSO_4$加入过量使系统中SO_2分压偏高, 在渣中CaO和SiO_2组分的作用下$FeSO_4$分解产物Fe_2O_3和渣中Fe_3O_4可大量被还原成FeO和$FeSiO_3$, 两者对Cl_2的分配占有率较强, 铜的氯化挥发则相应减弱;

4. 在氧气流量0.40 L·min^{-1}、焙烧温度1373 K、焙烧时间30 min、$CaCl_2$加入量0.20和$FeSO_4$加入量0.15的工艺条件下, 处理后渣含铜可由1.06%降至0.11%, 且渣含铁仍有37.58%, 铁损失率较少。氯化焙烧工艺可实现渣中铜的有效脱除, 有利于在后续工艺中铁资源的高效回收。

参 考 文 献

1 E. Rudnik, L. Burznska, W. Gumowska, Hydro metallurgical recovery of copper and cobalt from reduction-roasted copper converter slag, Minerals Engineering, **22**(1), 88(2009)

2 ZHANG Yang, MAN Ruilin, NI Wangdong, WANG Hui, Selective leaching of base metals from copper smelter slag, Hydrometallurgy, **103**(1-4), 25(2010)

3 F. Carranza, N. Iglesias, A. Mazuelos, Ferric leaching of copper slag floation tailings, Minerals Engineering, **22**(1), 107(2009)

4 F. Carranza, R. Romero, A. Mazuelos, N. Iglesias, O. Forcat, Biorecovery of copper from converter slag: Slag characterization and exploratory ferric leaching tests, Hydrometallurgy, **97**(1/2), 39(2009)

5 ZHANG Linnan, ZHANG Li, WANG Mingyu, SUI Zhitong, Oxidization mechanism in CaO-FeO_x-SiO_2 slag with high iron content, Trans.Nonferrous Met.Soc.China, **15**(4), 938(2005)

6 ZHANG Linnan, Study on selective Precipitation Valuable Constituent in Copper Smelting Slags, PhD dissertation, Northeastern University (2005)
(张林楠, 炼铜炉渣中有价组分的选择性析出研究, 博士学位论文, 东北大学(2005))

7 HAN Wei, QIN Qingwei, Recovery of copper and iron from copper slag, Mining and Metallurgy, **18**(2), 9(2009)
(韩　伟, 秦庆伟, 从炼铜炉渣中提取铜铁的研究, 矿冶, **18**(2), 9(2009))

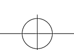
8 NI Wen, MA Mingsheng, WANG Yali, WANG Zhongjie, LIU Fengmei, Thermodynamic and kinetic in recovery of iron from nickel residue, Journal of University of Science and Technology Beijing, **31**(2), 163(2009)
(倪　文, 马明生, 王亚利, 王忠杰, 刘凤梅, 熔融还原法镍渣提铁的热力学与动力学, 北京科技大学学报, **31**(2), 163(2009))

9 LI Lei, HU Jianhang, WANG Hua, Study on smelting reduction ironmaking of copper slag, The Chinese Journal of Process Engineering, **11**(1), 65(2011)
(李　磊, 胡建杭, 王　华, 炼铜炉渣熔融还原炼铁研究, 过程工程学报, **11**(1), 65(2011))

10 WANG Jianjun, GUO Shangxing, ZHOU Li, LI Qiang, Slag for decopperization and sulphur control in molten steel, Journal of iron and steel research, international, **16**(2), 17(2009)

11 HU Xiaojun, JIANG Pingguo, YAN Zheng, ZHU Liquan, CHOU Kuochuih, H. Matsuura, Selective chlorination reaction of Cu_2O and FeO mixture by $CaCl_2$, ISIJ International, **53**(3), 541(2013)

12 K. Maweja, T. Mukongo, I. Motombo, Cleaning of a copper matte smelting slag from a water-jacket furnace by direct reduction of



heavy metals, Journal of Hazardous Materials, **164**(2-3), 856(2009)

13 FU Chongshui, *The Principle of Nonferrous Metallurgy*, (Beijing: Metallurgy Industry Press, 2012) p. 105
(傅崇说, 有色冶金原理, (北京: 冶金工业出版社, 2012) p. 105)

14 A. B. Eduardo, J. M. Francisco, Chlorination methods applied to recover refractory metals from tin slags, Minerals Engineering, **21**(2), 150(2008)

15 LI Lei, HU Jianhang, WANG Hua, Study on smelting oxidation desulfurization of copper slags, Journal of Iron and Steel research, international, **19**(12), 14(2012)

16 N. V. Manukyan, V. H. Martirosyan, Investigation of the chlorination mechanism of metal oxides by chlorine, Journal of Materials Processing Technology, **142**(1), 145(2003)

17 N. Kanari, E. Allain, I. Gaballah, Reactions of wustite and hematite with different chlorinating agents, Thermochimica Acta, **335**(1-2), 79(1999)

